

CURABLE SILICONE COMPOSITION

Patent Number: JP5070695
Publication date: 1993-03-23
Inventor(s): TAKAAI TOSHIO; others: 04
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD
Requested Patent: JP5070695
Application Number: JP19910258602 19910910
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L83/08; C08L83/07; C08L83/14
EC Classification:
Equivalents: JP2619753B2

Abstract

PURPOSE: To provide a curable silicone composition capable of providing rubber elastomers, excellent in solvent and chemical resistance and water and oil repellency and having low moisture permeability by curing.

CONSTITUTION: A curable silicone composition is obtained by blending (A) an aliphatic unsaturated group-containing fluorocarbonsiloxane expressed by formula I {R<1> and R<2> are (substituted) monofunctional hydrocarbon; R<3> is 1-8C monofunctional hydrocarbon; Rf is bifunctional perfluoroalkylene, etc., expressed by formula II [n is 0-8; m and l are 0-5; j and k are 0 or 1; (1+m+n+j+k) is 11-30]; a is 2-300; b is 0-300; c is 0-5000; p is 2-8; X is triorganosilyl expressed by formula III (R<4> is (substituted) monofunctional hydrocarbon having aliphatic unsaturated bond; R<5> and R<6> are 1-8C monofunctional hydrocarbon} with (B) an Si-H group-containing fluorocarbonsiloxane expressed by formula IV (R<7> is 1-8C hydrocarbon; x and y are 0-2) in an amount so as to provide 0.5-5mol groups Si-H based on 1mol aliphatic unsaturated groups in the composition and (C) a platinum family metallic catalyst.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70695

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/08	L R N	8319-4 J		
83/07	L R V	8319-4 J		
83/14		8319-4 J		

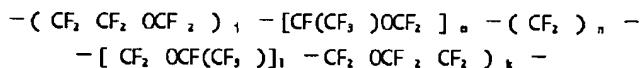
審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号	特願平3-258602	(71)出願人 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成3年(1991)9月10日	(72)発明者 鷹合 俊雄 群馬県碓水郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(72)発明者 佐藤 伸一 群馬県碓水郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料 技術研究所内
		(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性シリコーン組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) 一般式(1):



で示される炭素原子数11~30の二価の基であり、Xは脂
肪族不飽和基を有するトリオルガノシリル基]で示され
るフルオロカーボンシロキサン、
(B) Si-H基含有フルオロカーボンシロキサン、および

*【化1】〔式中、Rfは下記一般式:

*

(C) 白金族金属系触媒を含有してなる硬化性シリコーン
組成物。

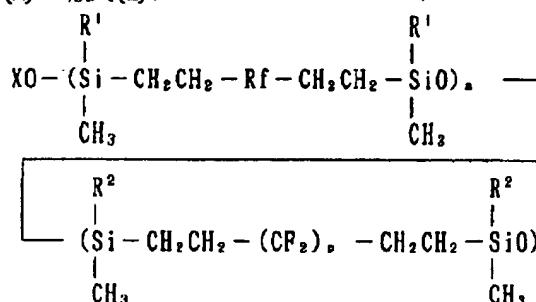
【効果】 硬化により、耐溶剤性、耐薬品性、撥水性、
撥油性に優れ、透湿度の低いゴム弾性体を与える。

(2)

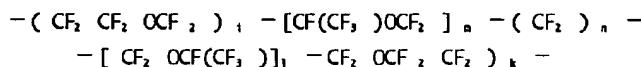
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式(1):

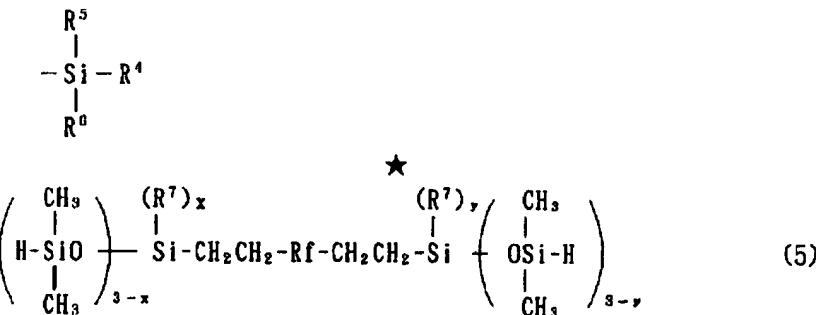
〔式中、R' 及びR² は非置換又は置換の一価炭化水素

※ Rfは下記一般式:

基、R³ は炭素原子数1~8の一価炭化水素基、そして※

(ここで、nは0~8の整数、m及びlは0~5の整数、j及びkは0又は1の整数であり、但し l+m+n+j+kは炭素原子数が11~30となる整数である)で示される二価のバーフルオロアルキレン基又は二価のバーフルオロポリエーテル基であり、aは2~300の整数、bは0~300の整数、cは0~5000の整数、pは2~8の整数を示し、そしてXは一般式:

【化2】



(ここで、Rfは前記のとおりであり、R⁷ は炭素原子数1~8の一価炭化水素基であり；x及びyはそれぞれ0~2の整数である)で示されるSi-H基含有フルオロカーボンシロキサン。

(C) 白金族金属系触媒

を含有してなり、前記(B)成分の量が該組成物中の脂肪族不饱和基1モルに対し、Si-H基が0.5~5.0モルとなる量である硬化性シリコーン組成物。

☆ 【発明の詳細な説明】

【0001】

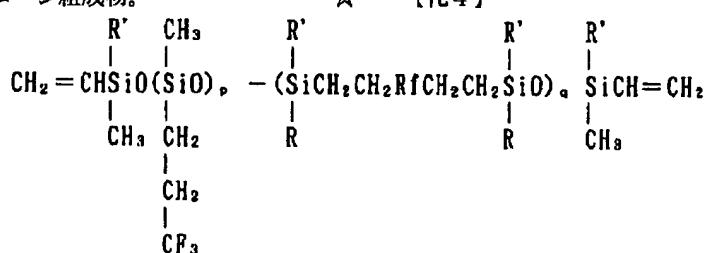
【産業上の利用分野】本発明は硬化性シリコーン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】特公昭58-56582号公報により、

40 (a) 式:

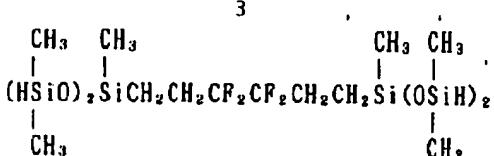
☆ 【化4】



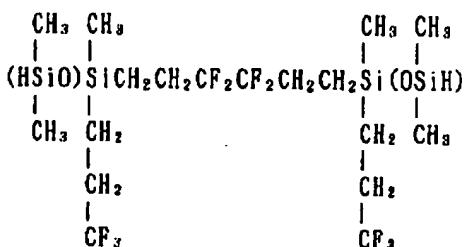
のランダム又は交互シロキサン、

(b) 式:

【化5】



又は



で表される化合物からなる硬化剤、及び

【0003】(c) 有効量の白金含有触媒の均一な混合物から本質的に成り、前記(A)中の各R及びR'はそれぞれメチル、フェニル、又は3・3・3-トリフルオロプロピルであり、各Rfはそれぞれ2~10炭素原子のバーフルオロアルキレン基、バーフルオロシクロアルキレン基、又は1又は2以上の-C-O-C-結合を含有する2乃至10炭素原子のバーフルオロアルキレン基又はバーフルオロシク*

* ロアルキレン基であり、pは0~2qの値を有し、そしてpがqより大きい値を有するときは、シロキサン(a)は2より多くない隣接CH₂(CF₃, CH₂, CH₃)SiO単位を有する交互共重合体のみであり、qは少なくとも5の平均値を有し、(b)の1分子当たり平均2.0より多い硅素結合水素原子があり、そして(b)の量は組成物中の各硅素結合ビニル基につき0.5乃至3.0の硅素結合水素原子が存在するような量である硬化性組成物が公知である。

【0004】

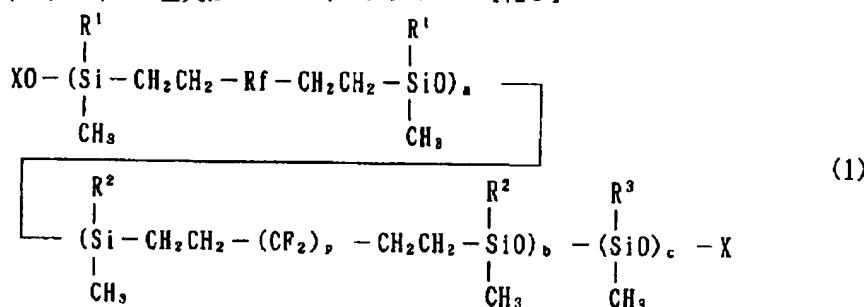
10 【発明が解決しようとする課題】しかし、上記の組成物により得られる硬化ゴムは、耐溶剤性、撥水性、撥油性が不充分である。そこで本発明の課題は、耐溶剤性、撥水性、撥油性に優れた硬化物が得られる硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、主ポリマーとして、炭素原子数11~30の長い2価の含フッ素基を有するものを使用することにより上記の課題を解決し得ることを見出した。即ち、本発明は、前記課題の解決手段として、

20 【0006】(A) 一般式(1):

【化6】

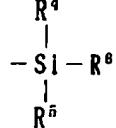


〔式中、R¹及びR²は非置換又は置換の一価炭化水素基、R³は炭素原子数1~8の一価炭化水素基、そして※

※ Rfは下記一般式:
 $-(\text{CF}_2)_n\text{CF}_2, \text{OCF}_2, -[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2], -(\text{CF}_2)_n-$
 $-[\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)], -\text{CF}_2\text{OCF}_2, \text{CF}_2)-,$

【0007】(ここで、nは0~8の整数、m及びlは0~5の整数、j及びkは0又は1の整数であり、但し1+m+n+j+kは炭素原子数が11~30となる整数である)で示される二価のバーフルオロアルキレン基又は二価のバーフルオロポリエーテル基であり、aは2~300の整数、bは0~300の整数、cは0~5000の整数、pは2~8の整数を示し、そしてXは一般式:

【化7】



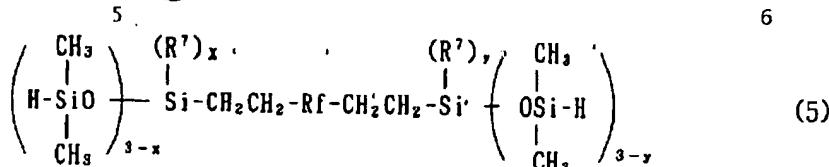
【0008】(ここで、R'は脂肪族不飽和結合を有する非置換又は置換一価炭化水素基、R⁵及びR⁶は炭素原子数1~8の一価炭化水素基)で示されるトリオルガノシリル基]で示されるフルオロカーボンシロキサン、

40 【0009】(B) 一般式(5):
 $[(\text{OCF}_2)_a\text{OCF}(\text{CF}_3)]_b - \text{CF}_2\text{OCF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)_c -$

【化8】

(4)

6



(5)

(ここで、Rfは前記のとおりであり、R'は炭素原子数1~8の一価炭化水素基であり；x及びyはそれぞれ0~2の整数である)で示されるSi-H基含有フルオロカーボンシロキサン。

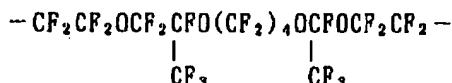
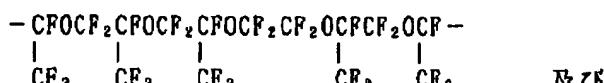
【0010】(C)白金族金属系触媒を含有してなり、前記(B)成分の量が該組成物中の脂肪族不饱和基1モルに対し、Si-H基が0.5~5.0モルとなる量である硬化性シリコーン組成物を提供するものである。以下、成分ごとに本発明の組成物を説明する。

【0011】(A) 脂肪族不饱和基含有フルオロカーボンシロキサン

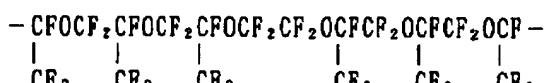
一般式(1)において、R¹、R²で表される置換又は非置換の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロベンチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ジフェニル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の全部又は一部がハロゲン原子、シアノ基等で置換された置換炭化水素基、例えばクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、-C₂H₄CF(CF₃)₂等の基を例示することができる。これらの中でも好ましいものは、炭素原子数が6以下の非置換あるいはフッ素置換アルキル基であり、最も好適なものは-C₂H₄CF(CF₃)₂及びメチル基である。

【0012】また、2価のバーフルオロアルキレン基又はバーフルオロポリエーテル基Rfの代表的な例としては、

【化9】

|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃

、 及び

|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃|
CF₃

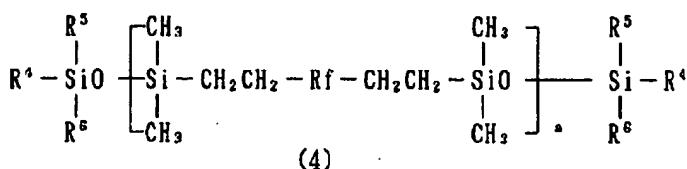
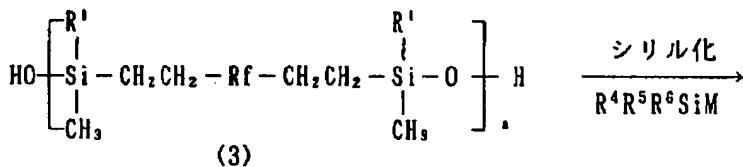
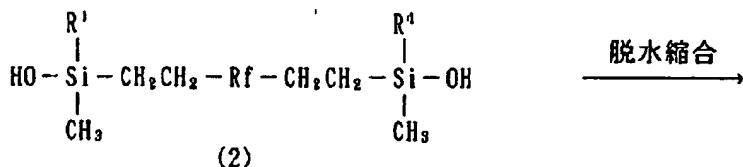
が挙げられる。

【0013】この(A)のポリマーは数十cSt (25°C) の低粘度ポリマーから固型の生ゴム状のポリマーまで本発明に使用可能である。取り扱い易さの点からは、例えば熱加硫ゴム用には生ゴム状のポリマーが、又液状ゴム用には100~100,000 cSt (25°C) 程度のポリマーが適切

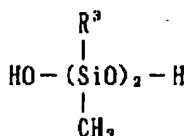
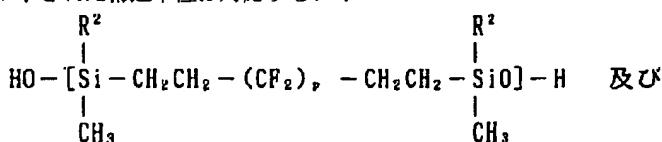
である。低粘度すぎると、得られる硬化物がエラストマーとしての伸びが小さくなり、バランスのとれた物性を得られない。

【0014】このポリマー(A)の製造は、例えば、一般式(1)においてb及びcが0であるものについて示す

【化10】



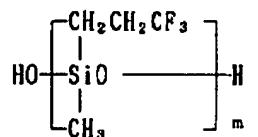
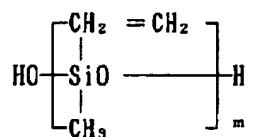
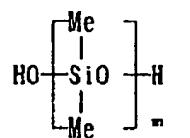
(ここで、 R^1 、 Rf 及び a は前記のとおりである)で示される合成経路で調製することができる。一般式(1) \sim 20 【化11】における b 及び c で数が示された構造単位は対応するジオール、すなわち、



【0015】(ここで、 R^2 、 R^3 及び p は前記のとおりである)を式(2)のジシラノールを脱水縮合させる際に一緒に脱水縮合に供することにより導入することができる。

【0016】これらのジオールの具体例としては、

【化12】



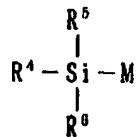
(ここで、各式において、 m は2~12の整数)等が挙げられる。

【0017】こうして式(3)のジオールが得られると、
50 次に該ジオールをシリル化し末端に前記Xのシリル基を

9

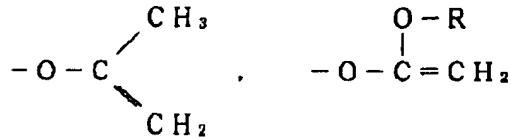
導入することによりフルオロカーボンシロキサン(A)が得られる。使用されるシリル化剤としては、例えば、式：

【化13】



(ここで、R⁴、R⁵及びR⁶は前記のとおりであり、Mは塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、-NCO、

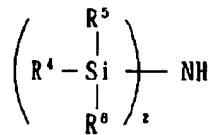
【化14】



等である。シリル化剤中のR⁴、R⁵及びR⁶は、目的とするフルオロカーボンシロキサン(A)の末端基Xに対応したものを選択すればよい。

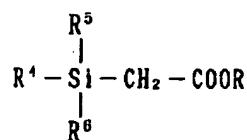
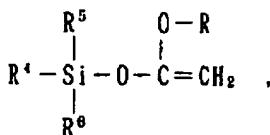
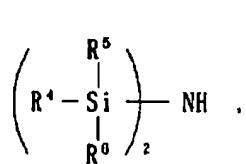
*、-CH₂COOR(ここで、RはC₁～C₁₀の置換もしくは非置換の一価炭化水素基である)、式：

【化15】



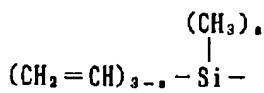
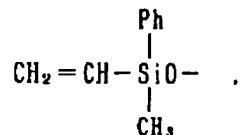
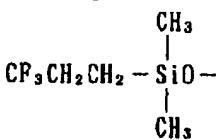
【0018】(ここで、R⁴、R⁵及びR⁶は前記のとおり)で表されるもの等が挙げられる。これらの中でも好ましいものは、式：

【化16】



※【0019】代表的な末端基Xの例は、ビニルジメチルシロキサン基、

※ 【化17】

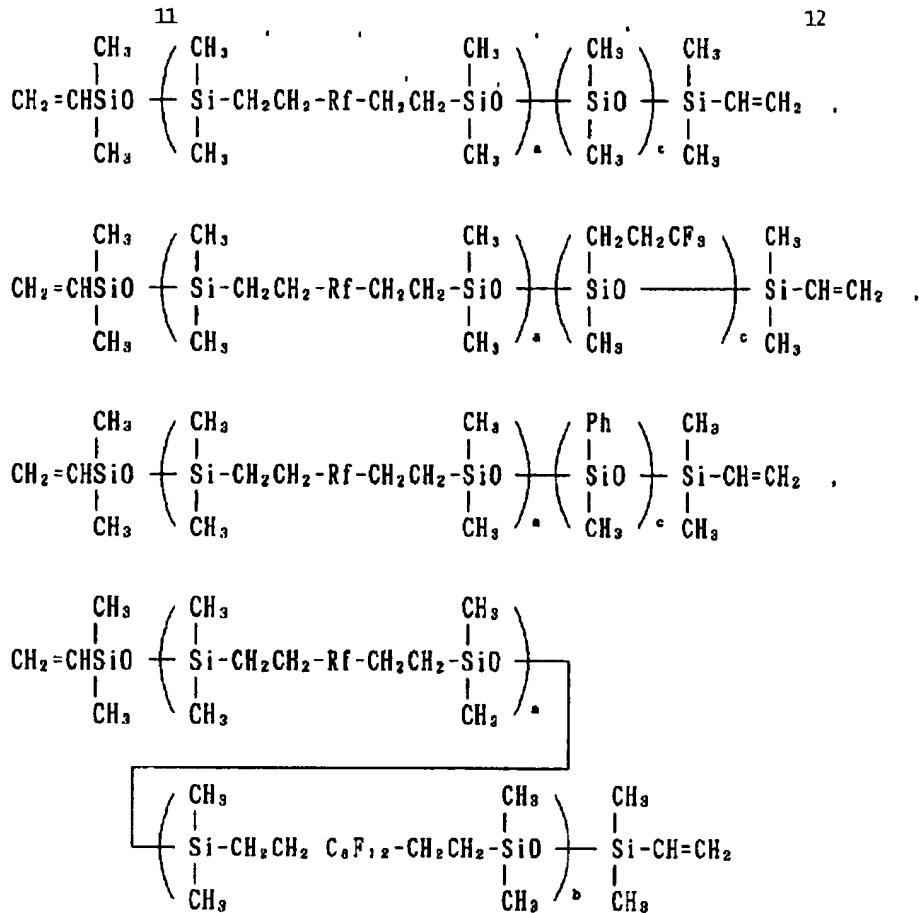


(ここで、qは0又は1、Phはフェニル基)等である。
(A)成分のフルオロカーボンシロキサンの具体例として

は、

【化18】

(7)



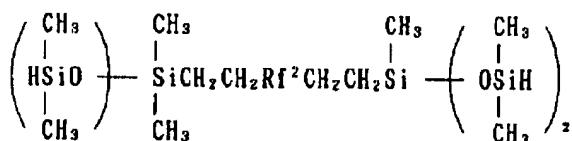
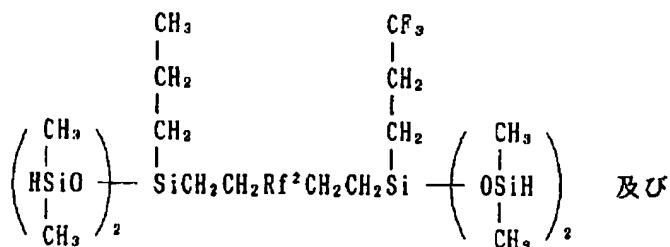
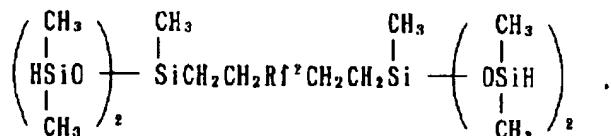
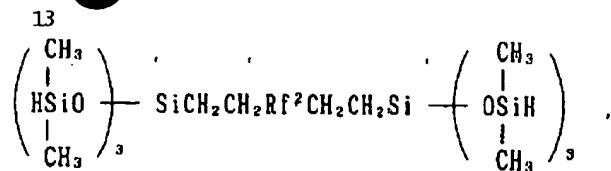
(ここで、 a 、 b 及び c は前記のとおりである)

【0020】フロオロカーボンシロキサン(A)は、aで数が示されているフルオロカーボンシロキサン単位を必須の構造単位とするものであり、該フルオロカーボンシロキサン単位は全シロキサン単位(数:a+b+c+2)のうち、50モル%以上、望しくは80モル%以上含有するのがよい。フルオロカーボンシロキサン単位が少ないと得られる硬化物の耐溶剤性、耐薬品性が低く、効果が少ない。また、架橋に関する脂肪族不飽和基の量が多くなると架橋密度が上がり過ぎて、得られる硬化物が

エラストマーとしての伸びが低下するため、該フルオルカーボンシロキサン(A) 100g 当り 0.3モル以下が好ましく、さらには 0.1モル以下がより好ましい。

30 [0021] (B) Si-H基含有フルオロカーボンシロキサン

一般式(5)において、R' で表される炭素原子数 1～8 の炭化水素基としては、前述の R⁵ 及び R⁶ について例示したものが挙げられる。したがって、Si-H 基含有フルオロカーボンシロキサン(B) の例としては、



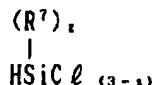
が挙げられる。

【0022】この(B)成分は、分子中に、(A)成分と共通するパーカーフルオロカーボン基Rfを有するため、(A)成分と良好な相溶性を示す。また、(B)成分は硬化の際に架橋剤として作用するが、それ自体がかかる含フッ素基を有するためフッ素材料の特長である耐溶剤性、耐薬品性等の向上に寄与しこそれ、これら特性を低下させることはない。また、Si-H基が末端にあるため反応性にも富む。

【0023】(B)成分の添加量は、主成分(A) 100重量部当り 0.1~50重量部で十分であるが、現実的には、組成物全体に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基 1 モルに対してSi-H基を 0.5~5 モル、望ましくは 1.2~3.0 モル供給する量である。少な過ぎれば架橋度が不十分になるし、多過ぎれば、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪特性等を悪化させる。また、この架橋剤は、均一な硬化物を得るために、努めて成分(A)と相溶するものを使用するのがよい。

【0024】Si-H基含有フルオロカーボンシロキサン(B)の製造は、例えば、下記式: $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{Rf}-\text{CH}=\text{CH}_2$ のジェチレン化合物と、下記式:

【化20】



【0025】(ただし、Zは0~2の整数)のクロルシラン化合物とを白金等の付加反応触媒存在下にて反応さ

せ、下記式:

【化21】



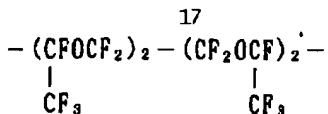
で示される化合物を合成し、これを塩酸水溶液中にて1, 30 1,3,3-テトラメチルジシロキサンと共に加水分解することにより、一般式(5)で表される目的物を得ることができる。

【0026】(C)白金族金属系触媒

(A)成分と(B)成分の付加反応(ヒドロシリル化)を進めるための触媒である。白金系、ロジウム系、ルテニウム系、イリジウム系及びパラジウム系の触媒が挙げられる。

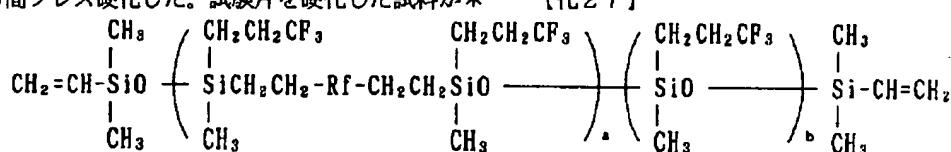
【0027】一般に貴金属の化合物であるため高価であることから、比較的入手しやすい白金系触媒がよく用いられる。白金系触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、シリカ、アルミナ又はカーボン等の担体に白金を担持させた固体触媒等がある。より均一な硬化物を得るために、塩化白金酸やその錯体を適切な溶剤に溶解したものを(A)成分と相溶させて使用するのがよい。

【0028】白金系以外の触媒としては、例えばRhCl(Pφ₃)₂, RhCl(CO)(Pφ₃)₂, RhCl(G₄H₄)₂, Ru₂(CO)₁₂, IrCl(CO)(Pφ₃)₂, Pd(Pφ₃)₄ (ここで、φはフェニルである)等がある。これらの触媒の使

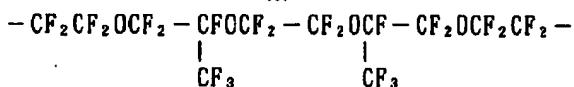


で表される基である)

【0037】で表されるSi-H基含有フルオロカーボンシリキサン 3.6重量部、カーボンブラック0.47重量部、塩化白金酸をCH₂=CH-Si(CH₃)₂-O-Si(CH₃)₂-CH=CH₂で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度1.0重量%)、及び2-エチルイソブロノール0.002重量部を加え、混合した。これを減圧下で脱泡し、長時間50°Cで20分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料か*

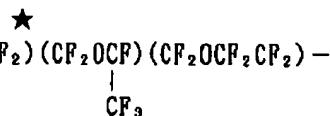
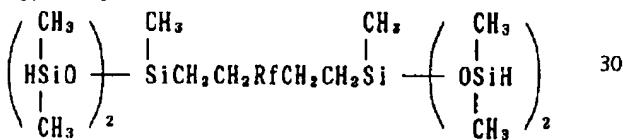


(ただし、aは平均で約36であり、cは平均で約4であり、Rfは式:



で表される基であり、構成単位はランダムに配列している)で表されるフルオロカーボンシリキサンポリマー(粘度6500cSt、平均分子量3100、ビニル基量0.007モル/100g)100重量部を用い、式(7)のSi-H基含有フルオロカーボンシリキサンの代りに、式:

【化29】



で表される基)で表されるもの5.1重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして組成物を調製し、硬化シートを作成した。試験片を切りとり、JIS K 6301に準じて物性を測定し、次の結果を得た。

硬さ (JIS-A) : 50

*ら切りとり、JIS K 6301に準じて物性を測定し、つきの結果を得た。

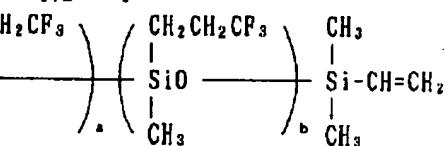
【0038】

硬さ (JIS-A) : 45
伸び (%) : 290
引張り強度 (kgf/cm²) : 45
(*注: JIS K 6301に規定のA形スプリング式硬さ試験機を使用して測定)

【0039】実施例2

10 式(6)のフルオロカーボンシリキサンポリマーの代りに、式:

【化27】



★【0040】(ここで、Rfは、式:

【化30】

伸び (%) : 310
引張り強度 (kgf/cm²) : 47

【0041】実施例3
40 式(6)のフルオロカーボンシリキサンの代りに、式:

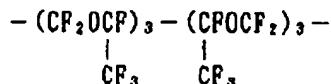
【化31】

19

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3 & & & \text{CH}_3 \\
 | & & & | \\
 \text{CH}_2=\text{CHSiO} & -\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Rf}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n & & \left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2
 \end{array}$$

(ここでRfは、式：

〔乙32〕



で表される基であり、 a は平均で約21であり、 b は平均で約9である）

【0042】で表されるもの(粘度5,900cSt、ビニル基量0.008モル/100g)100重量部を用いた以外は実施例1と同様にして操作し、以下の結果を得た。

* とり、JIS K 6301に準じて物性を測定した。

硬さ (JIS-A) : 59

伸長 (%) : 250

引張り強度 (kgf/cm²) : 60

【0043】以下、実施例1～3のエラストマーについて、耐薬品性、耐溶剤性、表面特性についての試験結果を示す。

[0044]

[表1]

	体積変化率 ΔV (%)			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	シリコーンゴム
NaOH 10%水溶液	0	0	0	0
HCl "	0	0	0	2
HNO ₃ "	0	0	0	8
H ₂ SO ₄ "	0	1	0	5

(注) 試験条件 … 25°C / 7 日

[0045] 比較例として、シリコーンゴムの耐薬品性 ※ [0046]

試験結果を併記した。以上の結果より、本発明のエラス [表2]

トマニは耐薬品性に優れるとがわかる

	体積変化率 $\Delta V(\%)$			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
トルエン	8	7	9	22
n-ヘプタン	11	10	11	11
メチルイソブチルケトン	30	42	33	260

(注) 試験条件 … 25℃／3目

* 比較例は特公昭58-56582号に記載の組成物(iii)の測定値

[0047]

[表3]

ゴム	接触角(度)	
	純水	潤滑油 ^{*1}
実施例1	112	54
実施例2	110	52
実施例3	113	58
比較例 ^{*2}	98	38

10

* [0048]

【発明の効果】本発明の硬化性シリコーン組成物は、硬化により、耐溶剤性、耐薬品性、撥水性、撥油性に優れ、透湿度の低いゴム弾性体を与える。また、該組成物は加工性に優れ、特に(A)成分として、粘度10万cSt以下のものを使用すれば、FIPCマシンによるガスケット用液状ゴム材料として有用である。

(注) *1 潤滑油: ASTM No. 3 オイル

*2 比較例は特公昭58-56582号に記載の組成物(iii)の測定値

*

フロントページの続き

(72)発明者 小池 則之

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 松田 高至

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 木下 博文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内